

PUBLICATION NUMBER : 06136049
PUBLICATION DATE : 17-05-94

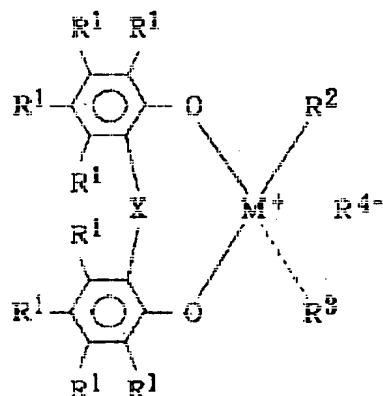
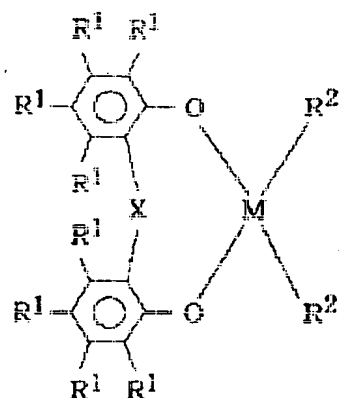
APPLICATION DATE : 30-10-92
APPLICATION NUMBER : 04293119

APPLICANT : MITSUBISHI KASEI CORP;

INVENTOR : SHIMIZU FUMIHIKO;

INT.CL. : C08F 10/00 C08F 4/655

TITLE : CATALYST FOR POLYMERIZATION OF
OLEFIN AND PRODUCTION OF
OLEFIN POLYMER



ABSTRACT : **PURPOSE:** To obtain a catalyst for polymerization of olefin capable of providing a polymer having a wide molecular weight distribution and good moldability by bringing a transition metal compound having a specific structure into contact with a transition metal compound other than metallocene, a silicic acid salt, a lanthanoid compound, a clay (mineral) and an organoaluminum compound.

CONSTITUTION: An olefin is subjected to homopolymerization or copolymerization using a catalyst for polymerization obtained by bringing 4 components of (A) a transition metal compound expressed by formula I [M is a metal of the group III, IV, V or VI of long period form of the periodic table; X is methylene, alkylidene or S; R¹ and R² are H, halogen, silicon-containing group, (substituted) 1-20C hydrocarbon, alkoxy, etc.] or formula II [R³ is neutral ligand coordinated with M; R⁴⁻ is counter anion capable of stabilizing metal cation], (B) a transition metal compound other than metallocene, (C) one or more kinds of a silicic acid salt, a lanthanoid compound, clay, clay mineral and an ion exchangeable layer compound and (D) an organoaluminum compound into contact with each other in the presence of (E) an organoaluminum compound to provide the objective olefin polymer having wide molecular weight distribution and good moldability.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(10) 出願番号 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-136049

(43) 公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int. Cl.

C 0 8 F 1 0 0 0

1 0 5 5

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M F C

9053-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特開平4-233119

(22) 出願日 平成4年(1992)10月30日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 菅 禎徳

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 丸山 康夫

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 磯部 英二

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 特定の構造を有する遷移金属化合物、メタロセンでない遷移金属化合物、珪酸塩、ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を接触して得られる重合用触媒及び、該触媒を用いて、必要に応じて有機アルミニウム化合物を添加してオレフィンを重合する、オレフィン重合体の製造方法。

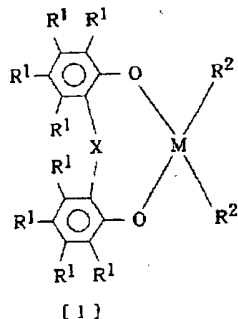
【効果】 本発明方法によれば、優れた重合活性を有し、しかも分子量分布が広く、成形性に優れたオレフィン重合体の製造方法が提供される。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 下記一般式〔1〕または〔2〕で*



(〔1〕及び〔2〕式中、Mは長周期表第3、4、5、6族の金属であり、Xはメチレン基、アルキリデン基または硫黄原子、各R¹、R²は、同一または異なっているもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有しているもよい炭素数が1~20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基またはチオアルコキシ基を表し、R³はMに配位する中性の配位子であり、R⁴⁺は、上記一般式〔2〕中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。)

〔B〕メタロセンでない遷移金属化合物(ただし、上記一般式〔1〕、〔2〕で表わされる遷移金属化合物は除く)

〔C〕ケイ酸塩、ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物からなる群から選ばれた1種以上〔D〕有機アルミニウム化合物の4成分を接触して得られるオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項第1項に記載の触媒及び必要に応じて〔E〕有機アルミニウム化合物の存在下、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

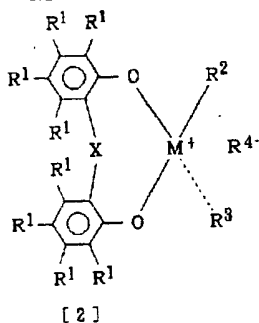
【産業上の利用分野】本発明はオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィン重合方法に関し、さらに詳しくは優れた重合活性を有し、しかも分子量が広いオレフィン(共)重合体を与えることができるようなオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来よりオレフィン重合体、たとえばエチレン重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とから成る、いわゆるチーグラ型触媒が知られている。ところが、該触媒で得られるオレフィ

*表わされる遷移金属化合物

〔化1〕



ン重合体は一般に、分子量分布及び組成分布が広く、特に共重合を行なった場合に表面非粘性や透明性が劣っていた。

【0003】一方、新しいオレフィン重合用触媒としてメタロセン系化合物及びアルミノキサンから成る触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法が最近、提案されている。これとは別に、2、2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライド等の、メタロセンではないチタン、ジルコニウム錯体とメチルアルミノキサンから成る触媒がオレフィンの重合触媒として作用することが知られている(Makromol. Chem., Rapid. Commun. 10, 349 (1989))。この触媒を用いて得られるオレフィン(共)重合体は通常、分子量分布及び組成分布が狭いという特徴を有している。しかし、用途によっては分子量分布が広く、成形性に優れたオレフィン重合体が望まれていた。また、該触媒を用いて充分な活性を得るためには多量のアルミノキサンを必要とするため、最終的に得られた重合体中より触媒残渣を除去する必要があった。

【0004】

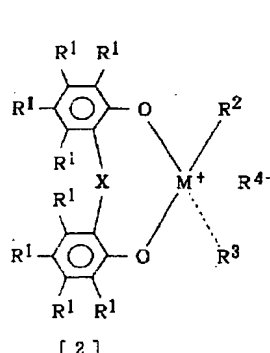
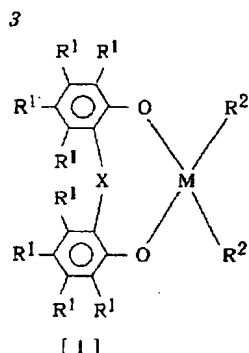
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は優れた重合活性を有し、しかも分子量分布が広く成形性に優れるというオレフィン重合体を得ることができるようなオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィン重合方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は〔A〕下記一般式〔1〕または〔2〕で表わされる遷移金属化合物

【0006】

〔化2〕



【0007】（〔1〕及び〔2〕式中、Mは長周期表第3、4、5、6族の金属であり、Xはメチレン基、アルキリデン基または硫黄原子、各R¹、R²は、同一または異なってもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有していてもよい炭素数が1～20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基またはチオアルコキシ基を表し、R³はMに配位する中性の配位子であり、R⁴⁻は、上記一般式〔2〕中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。）

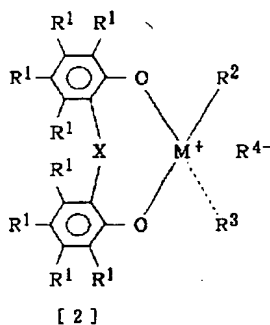
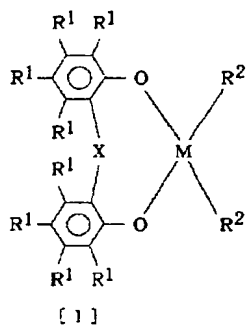
〔B〕メタロセンでない遷移金属化合物（ただし、上記一般式〔1〕、〔2〕で表わされる遷移金属化合物は除く）

*〔C〕ケイ酸塩、ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物からなる群から選ばれた1種以上〔D〕有機アルミニウム化合物の4成分を接触して得られるオレフィン重合用触媒、並びに該触媒と必要に応じて有機アルミニウム化合物〔D〕の存在下、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる成分〔A〕は、下記一般式〔1〕または〔2〕で表わされる遷移金属化合物である。

【0009】

〔化3〕



【0010】（〔1〕及び〔2〕式中、Mは長周期表第3、4、5、6族の金属であり、Xはメチレン基、アルキリデン基または硫黄原子、各R¹、R²は、同一または異なってもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有していてもよい炭素数が1～20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、R³はMに配位する中性の配位子であり、R⁴⁻は、上記一般式〔2〕中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。）上記一般式〔1〕または〔2〕中、Mはスカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、トリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン等の長周期表の第3、4、5、6族の金属であり、特にチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。Xはメチレン基、エチリ

デン、プロピリデン等のアルキリデン基または硫黄原子、R¹、R²は同一または異なってもよい水素、フッ素、塩素、臭素、要素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、トリル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン基を有していてもよい炭素数1ないし20の炭化水素基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基、アミド、ジメチルアミド、ビス（トリメチルシリル）アミド基等のアミド基、メチルチオアルコキシ、フェニルチオアルコキシ基等のチオアルコキシ基等があげられる。

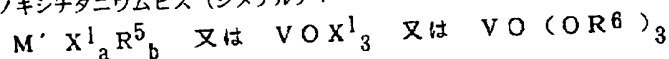
*ミド)、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムビス(メチルチオラート)、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウム($\eta^2-1, 2$ -ベンゼンジオキサイド)等があげられる。

【0014】また、式〔2〕の具体例としては、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2'-メチレン-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2'-イソブチリデン-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2'-イソブチリデン-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムメチルテトラフェニルボレート、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムメチルテトラフェニルボレート、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムメチルチオラートテトラフェニルボレート等、またこれらの化合物のテトラヒドロフラン錯体等があげられる。

【0015】また、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物等の他の第3, 4, 5, 6族金属化合物についても、上記と同様の化合物が挙げられる。更にこれらの化合物の混合物を用いてもよい。一方、[B] メタロセンでない遷移金属化合物（ただし、上記一般式〔1〕,〔2〕で表わされる遷移金属化合物は除く）としては、従来、公知のチーグラー・ナッタ型触媒の遷移金属化合物が使用できる。この遷移金属化合物成分[B]として

【0016】

【化1】



は水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、シクロアルキルオキシ基を示す。 R^6 は炭化水素基を示す。また、 a 、 b は、 M' の価数を p とした時に、 $a + b = p$ を満たす負でない数である。

【0018】これらの具体的な例としてはTiCl₃，

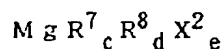
TiCl₄, TiBr₄, TiI₄, Ti(OC₂H₅)₄, Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₃H₇)₃Cl, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₆H₁₃)₃Cl, Ti(OC₈H₁₇)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₄, ZrCl₄, Zr(OC₂H₅)Cl₃, Zr(OC₂H₅)₂Cl₂, Zr(OC₂H₅)Cl₂, Zr(OC₃H₇)₃Cl, Zr(OC₄H₉)₃Cl, Zr(OC₆H₁₃)₃Cl, HfCl₄, Hf(OC₂H₅)Cl₃, Hf(OC₂H₅)₂Cl₂, Hf(OC₂H₅)Cl₂, Hf(OC₃H₇)₃Cl, Hf(OC₄H₉)₃Cl, Hf(OC₆H₁₃)₃Cl, NbF₅, NbCl₅, NbBr₅, NbI₅, TaF₅, TaCl₅, TaBr₅, TaI₅, MoCl₅, MoBr₅, WCl₆, WBr₆, CrCl₃等が挙げられる。

【0019】一方、バナジウム化合物の例としてはVCl₃, VCl₄, VOCl₃, VO(OC₂H₅)₃, およびVO(OC₄H₉)₃等を挙げることができる。更に必要であれば、これら遷移金属化合物を複数、混合して用いることもできる。また、遷移金属化合物成分【B】としては従来、公知の遷移金属化合物をマグネシウム化合物に担持したものも好適に使用できる。特に好ましくはチタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とし、必要に応じて電子供与性化合物を含有しているものが用いられる。これは(a)マグネシウム化合物、(b)チタン化合物及び必要に応じて(c)電子供与性化合物を接触させることにより調製される。

【0020】ここで用いられるマグネシウム化合物(a)としては一般式

【0021】

【化5】

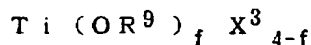


【0022】(式中、R^a, R^bは炭化水素基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、アラールコキシ基、又は水素原子を示し、R^a, R^bは同じであっても、異なってもよい。また、X²はハロゲン原子を示し、c+d+e=2となるようにc, d, eは選ばれる。)で表わされる化合物が使用される。具体的にはMg(CH₃)₂, Mg(C₂H₅)₂, Mg(C₃H₇)₂, Mg(C₄H₉)₂, Mg(C₆H₁₃)₂, Mg(C₈H₁₇)₂, Mg(C₂H₅)(C₆H₁₃)₂, Mg(C₆H₁₃CH₃)₂, Mg(OC₂H₅)₂, Mg(OC₃H₇)₂, Mg(OC₄H₉)₂, Mg(OC₆H₁₃)₂, Mg(OC₈H₁₇)₂, Mg(OC₆H₁₃CH₃)₂, Mg(C₄H₉)(OC₂H₅), Mg(C₄H₉)(OC₆H₁₃), MgH(C₄H₉), Mg(C₂H₅)Cl, Mg(C₃H₇)Cl, Mg(C₄H₉)Cl, Mg(C₆H₁₃)Cl, Mg(OCH₃)Cl, Mg(OC₂H₅)Cl, Mg(OC₃H₇)Cl, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂, Mg

F₂等を挙げることができる。これらはまた、混合して用いることもできる。チタン化合物(b)としては一般式

【0023】

【化6】



【0024】(R⁹は炭化水素基を示し、X³はハロゲン原子を示し、0≤f≤4)で示される化合物が使用される。具体的にはTiCl₄, TiBr₄, TiI₄, Ti(OCH₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(OC₄H₉)Cl₃, Ti(OC₆H₁₃)Cl₃, Ti(OC₂H₅)Br₃, Ti(OCH₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(OC₄H₉)₂Cl₂, Ti(OC₆H₁₃)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂, Ti(OCH₃)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₆H₁₃)₃Cl, Ti(OC₂H₅)₃Br, Ti(OCH₃)₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(OC₄H₉)₄, Ti(OC₆H₁₃)₄等が挙げられる。電子供与性化合物(c)としてはアルコール類、アミン類、アミド類、エーテル類、ケトン類、エステル類、アルコキシシラン類等が挙げられる。マグネシウム化合物(a)、チタン化合物(b)、及び必要に応じて電子供与性化合物(c)を接触させる方法に制限はなく、従来公知の方法が採用される。例えば

【0025】(1)MgCl₂等のハロゲン化マグネシウム、TiCl₄等のハロゲン化チタン、及び必要に応じてエステル等の如き電子供与性化合物を反応させて固体生成物を得る方法。

(2)Mg(OC₂H₅)₂等のマグネシウム化合物、TiCl₄等のハロゲン化チタン、及び必要に応じてエステル等の如き電子供与性化合物を反応させて固体生成物を得る方法。

等が挙げられる。用いられる各成分の使用量は通常、マグネシウム化合物1モル当り、チタン化合物は0.01~100モル好ましくは0.1~50モルの量、また電子供与性化合物は0~10モル好ましくは0.05~1モルの量で使用される。そしてマグネシウム化合物に担持されたチタンの量は通常、0.05~30重量%、好ましくは0.1~20重量%である。

【0026】遷移金属化合物【A】と遷移金属化合物【B】の使用割合は任意に選ぶことができる。本発明において【C】成分としてはケイ酸塩、ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物からなる群から選ばれた一種以上が用いられる。ケイ酸塩としては、合成品を用いてもよいし、天然に産出する鉱物を用いてもよい。また、これらは特に処理を行うことなくそのまま用いてもよいし、ボールミル、ふるい分け、酸処理等の処理を行った後に用いてもよい。さら

に、新たに水を添加吸着させたり、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。また単独で用いても、2種以上のケイ酸塩を混合して用いても良い。

【0027】形状は任意のものが用いられるが、水銀圧入法で測定された半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上のものが好ましく用いられる。具体的には、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸チタニウム、ケイ酸ジルコニウム等のケイ酸塩や、また、カンラン石、鉄カンラン石等のカンラン石群、ザクロ石等のザクロ石群、フェナサイト、ケイ亜鉛鉱等のフェナサイト群、ジルコン、ケイ酸三石灰、メリライト、ゲーレンナイト、ベント石、緑柱石、コージエライト、また、エンスタタイト、シソ輝石、透輝石、リチウム輝石、バラ輝石、ケイ灰石等の輝石群、直セシ石、透角セシ石、陽起石等の角セシ石群、正長石、ソーダ長石、バリウム長石、灰長石等の長石群、ソーダライト、ノーゼライト等のソーダライト群、ホウフッ石、ソーダフッ石等をあげることができる。

【0028】一方、ランタノイド化合物としては好ましくはランタノイドのカチオンとアニオンとから成る化合物が用いられ、酸化ランタン、硫化ランタン、フッ化ランタン、塩化ランタン、臭化ランタンセリウム、ヨウ化ランタン、水酸化ランタン、硝酸ランタン、亜硝酸ランタンのような無機塩及び硫酸ランタン、炭酸ランタン、シュウ酸ランタン、シアニ化ランタンなどによる複塩、酢酸ランタン、ランタントリメトキサイド、ランタントリエトキサイド、ランタントリイソプロポキシサイドのような有機物を含む塩などがあげられる。また、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムについても、対応する化合物をあげることができる。これらの化合物のうち、酸化物もしくは塩化物が特に好ましく用いられる。

【0029】本発明において、[C]成分として好ましくは粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を用いる。粘土は通常粘土鉱物を主成分として構成される。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物の例は天然産のものに限らず、人工合成物も好適に使用できる。具体的には、粘土、粘土鉱物、また、六方最密パッキング型、アンチモン型、CdCl₂型、CdI₂型等の層状の結晶構造を有するイオン結合性化合物等を例示することができる。[C]成分のうち、粘土または粘土鉱物の具体例としては、カチオ

ン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、タルク、ウンモ群、モンモリロナイト群、パーミキュライト、リョクテイ石群、バリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。イオン交換性層状化合物の具体例としては、 α -Zr(HAsO₄)₂・H₂O、 α -Zr(HPO₄)₂、 α -Zr(KPO₄)₂・3H₂O、 α -Ti(HPO₄)₂、 α -Ti(HAsO₄)₂・H₂O、 α -Sn(HPO₄)₂・H₂O、 γ -Zr(HPO₄)₂、 γ -Ti(HPO₄)₂、 γ -Ti(NH₄PO₄)₂・H₂O等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。

【0030】また、上記の具体例の物質に化学処理を施すことも好適に行われる。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも含む。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩酸処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0031】イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることも出来る。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また、層状物質の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄等の陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃ [Rは炭化水素基など]等の金属アルコラート、[Al₁₂O₄(OH)₁₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺等の金属水酸化物イオン等があげられる。これらの化合物は、単一で用いても、また2種以上共存させて用いてもよい。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄等の金属アルコラート等を加水分解して得た重合物、SiO₂等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等があげられる。

【0032】粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物はそのまま用いてもよいし、ボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いてもよい。さらに、単独で用いても、上記固体の2種以上を

混合して用いても良い。上記の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物のうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましくは、モンモリロナイトである。

【0033】形状は任意のものが用いられるが、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特に、0.3~5cc/gのものが好ましい。ここで、細孔容積の測定は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔半径として20~3000Åの範囲で測定される。本実施例では(株)島津製作所の「Auto Pore 9200」を用いて測定した。

【0034】また、本発明において【D】成分として用いられる有機アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムメトキシド等のハロゲンあるいはアルコキシ含有アルキルアルミニウム、メチルアルミノキサン等のアルミノキサン等であり、この内特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0035】【A】成分、【B】成分、【C】成分、及び【D】成分から重合触媒を得るための触媒方法については、【A】、【B】各成分中の遷移金属の和とケイ酸塩ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物中の水酸基および【D】成分有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0.1~100000:0.1~100000000になるように、特に1:0.5~10000:0.5~1000000で接触反応させるのが好ましい。

【0036】接触は窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、-20℃~溶媒の沸点の間で行い、特に室温から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。更に、本発明において、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物【E】としては、

【D】成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、【A】、【B】各成分中の遷移金属の和対【E】成分中のアルミニウムのモル比が1:0~100000になるように選ばれる。

【0037】触媒各成分の接触順序は特に限定されない。触媒各成分の接触に際し、または接触の後にポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させ、あるいは接触させてもよい。上記のような成分【A】、【B】、【C】及び【D】及び必要に応じて【E】の存在下にオレフィンを前重合してもよい。前重合温度は-50~100℃であり、前重合時間は0.1~100時間、好ましくは0.1~50時間程度である。

【0038】この前重合時に必要に応じて用いられる有

機アルミニウム化合物としては、【D】成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分【A】、【B】中の遷移金属の和対【E】成分中のアルミニウムのモル比が1:0~100000になるように選ばれる。前重合に用いられるオレフィンは、重合時に用いられるオレフィンが好ましいが、他のオレフィンを用いてもよい。また、オレフィンを混合して用いることもできる。

【0039】前重合によって生成させる重合体量は、【C】成分1gあたり0.001~1000g、好ましくは0.1~300gの範囲である。前重合時に用いられる溶媒は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等、あるいは、これらの混合物等である。

【0040】このようにして得られた固体触媒は、洗浄せずに用いてもよく、また洗浄した後に用いてもよい。上記の様なオレフィンが前重合されたオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、

【D】成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分【A】、【B】中の遷移金属の和対有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0~100000になるように選ばれる。

【0041】上記のようなオレフィン重合用触媒により重合できるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロアルカン、スチレンあるいはこれらの誘導体、2-ブテン、2-ペンテン等の内部オレフィンあるいはこれらの誘導体並びにシクロヘキセン等の環状オレフィンあるいはこれらの誘導体が挙げられる。また、ジエン等のポリエンやメタクリル酸メチル等の官能基含有オレフィンを重合反応時に共存させてもよい。重合は単独重合のほか通常公知のランダム共重合やブロック共重合にも好適に適用できる。

【0042】重合には既知のプロセスを用いることもできる。すなわち、n-ヘキサンのような不活性炭化水素を溶媒としたスラリー重合、液体プロピレンのようなモノマー自身を溶媒とするバルク重合、また、不活性炭化水素や液体プロピレン等の液相が実質的に存在しない気相重合等が用いられる。さらに、これらのプロセスを組み合わせて用いることもできる。反応形式としては、回分式、連続式のいずれでもよい。

【0043】反応は、通常1~2000気圧の圧力下、-50~250℃の範囲で行われ、水素等の公知の分子量調節剤を適宜用いることができる。また、重合温度、分子量調節剤の濃度等を変えて多段階で重合させてもよい。なお、本発明の如き成分【A】、【C】及び【D】を含む触媒から得られたポリマーの末端には二重結合が

存在しており、その部位を利用して末端修飾やグラフト重合等が可能である。

【0044】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例によって制約を受けるものではない。また、図1は本発明に含まれる技術内容の理解を助けるためのフローチャート図であり、本発明はその要旨を逸脱しない限りフローチャート図によって制約を受けるものではない。

【0045】なお、実施例においてメルトフローインデックス(MFIとして示す)はASTM-D-1238-57Tに基づき、190℃で2.16kg荷重により測定した。また、重合体の分子量分布(Mw/Mn)はGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)を用いて測定した。溶媒はo-ジクロロベンゼンであり、操作温度は135℃であった。

【0046】(実施例1)

(1)成分[B]の製造

攪拌機、温度計を備えた500mlフラスコに精製N₂シールド、市販Mg(OC₂H₅)₂を5g採取し、Ti(OC₂H₅)₄ 7.4g及びテトラキシルシラン4.6gを混合し、攪拌下昇温した。130℃に昇温後、フェノール8.2gのトルエン溶液を添加した。その後、130℃で1時間反応させ、黄色スラリー状の反応物を得た。このものに精製トルエン63mlを添加した後、-20℃まで冷却し、-20℃においてTiCl₄ 25gを添加した。添加後、系内は均一となった。この均一溶液を徐々に50℃まで昇温したところ、昇温途中より固体の生成が認められた。その後、さらに昇温し、110℃に達した時、フタル酸ジエチル1.0gを添加して同温度で1時間保持した。次いで室温において精製トルエンで洗浄した後、TiCl₄ 42gを添加し、再び110℃で1時間処理した。その後、室温においてトルエン洗浄を行ない、成分[B]を得た。このもののTi含量は3.0重量%であった。

【0047】(2)2,2'-チオ-4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-tert-ブチルジフェノキシチタニウムジクロライドの合成

2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-tert-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィド400mgのブチルエーテル溶液(20ml)を室温で攪拌しながら、四塩化チタン75.9mgのブチルエーテルスラリー(30ml)を滴下した。室温で5時間攪拌した後、ガラスフィルターで褐色沈澱を分取した。その後、この沈澱を減圧乾燥することにより表記化合物を得た。

【0048】(3)触媒の製造

500ml丸底フラスコに、市販の水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.294cc/gの酸化ランタン30gを採取し、フラスコ内をN₂置換した

後、ヘキサン120mlを添加し、スラリーとした。別途、トリメチルアルミニウム2.13gをヘキサン295mlに溶解した。次に、トリメチルアルミニウム溶液を激しく攪拌しながら、室温で酸化ランタンスラリーを滴下した。この時、ガスの発生が見られ、発熱も確認された。その後、2時間攪拌してスラリーを得た。

【0049】これとは別に、充分N₂置換した500ml丸底フラスコに上記(2)で合成した遷移金属化合物を100mg採取し、室温で17.2mMトリメチルアルミニウムのヘキサン溶液121.7mlと30分間接触させた。さらにその後、上記で調製したスラリー94.3mlを添加し、20分間接触させた。その後、乾燥して固体を得た。

【0050】別途、充分にN₂置換した200ml丸底フラスコに(1)で製造した固体成分[B]をチタン原子換算で0.2mmol、上記で製造した固体をチタン原子換算で0.2mmol、及び精製ヘキサン100mlを加え、室温で30分間攪拌して触媒のスラリーを得た。

【0051】(4)エチレンの重合

精製N₂で充分置換した2リットルの誘導攪拌式オートクレーブに、N₂シールド下、室温でトリエチルアルミニウム0.3mmol、精製ヘキサン1リットルを仕込んだ。90℃に昇温後、水素を0.9kg/cm²導入し、触媒(チタン原子換算で6.0μmol)をエチレンと共に導入し、全圧を10kg/cm²にした。エチレン導入と共にエチレンの吸収が見られるが、全圧を10kg/cm²に保つようエチレンを追加導入し、1時間後にエタノール圧入により重合を停止した。その結果、MFIが0.093g/10分、Mw/Mnが10.1であるポリエチレンが167g得られた。遷移金属1gあたりで得られるポリエチレンの量は5.8×10⁵gであった。

【0052】(実施例2)

(1)、(2)については実施例1と同様にして行った。

(3)触媒の製造

500ml丸底フラスコに、市販の水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が1.044cc/gのモンモリロナイト(Aldrich社製、Montmorillonite K10)51gを採取し、フラスコ内をN₂置換した後、ヘキサン207mlを添加し、スラリーとした。別途、トリメチルアルミニウム17.28gをヘキサン135mlに溶解した。次にトリメチルアルミニウム溶液を激しく攪拌しながら、室温でモンモリロナイトスラリーを滴下した。この時、ガスの発生が見られ、発熱も確認された。滴下終了後、2時間攪拌して緑灰色スラリーを得た。

【0053】これとは別に、充分N₂置換した500ml丸底フラスコに上記(2)で合成した遷移金属化合物

を100mg採取し、室温で50mMトリメチルアルミニウムのヘキサン溶液91.4mlと30分間接触させた。さらにその後、上記で調製した緑灰色スラリー403mlを添加し、20分間接触させた。その後、乾燥して固体を得た。

【0054】別途、十分にN₂置換した200ml丸底フラスコに(1)で製造した成分[B]をチタン原子換算で0.2mmol、上記で製造した固体をチタン原子換算で0.2mmol、及び精製ヘキサン100mlを加え、室温で30分間攪拌して触媒のスラリーを得た。

【0055】(4) エチレンの重合

精製N₂で充分置換した2リットルの誘導攪拌式オートクレーブに、N₂シール下、室温でトリエチルアルミニウム0.3mmol、精製ヘキサン1リットルを仕込んだ。90℃に昇温後、水素を0.9kg/cm²導入し、触媒(チタン原子換算で6.0μmol)をエチレンと共に導入し、全圧を10kg/cm²にした。エチレン導入と共にエチレンの吸収が見られるが、全圧を10kg/cm²に保つようエチレンを追加導入し、1時間後にエタノール圧入により重合を停止した。その結果、MFIが0.73、Mw/Mnが10.4であるポリエチレンが263g得られた。遷移金属1gあたりで得られるポリエチレンの量は9.2×10⁵gであった。

【0056】(比較例1)

(1) 触媒の製造

十分にN₂置換した100ml丸底フラスコに実施例1の(2)で合成した遷移金属化合物を7.6mg採取し、更に実施例1の(1)で製造された成分[B](チタン原子換算で16μmol)、及びトルエン30mlを添加し、室温で攪拌しながらメチルアルミノキサン(分子量1,232;東ソー・アクソ社製)のトルエン溶液をアルミニウム原子換算で160mmol添加した。添加終了後、室温で1時間攪拌を行ない触媒を得た。

【0057】(2) エチレンの重合

上記(1)で製造した触媒(チタン原子換算で16μmol)を用いた以外は実施例1の(4)と同様にしてエチレンの重合を行なった。その結果、ポリエチレンが18.4g得られた。遷移金属1gあたりで得られるポリエチレンの量は2.4×10⁴gであった。

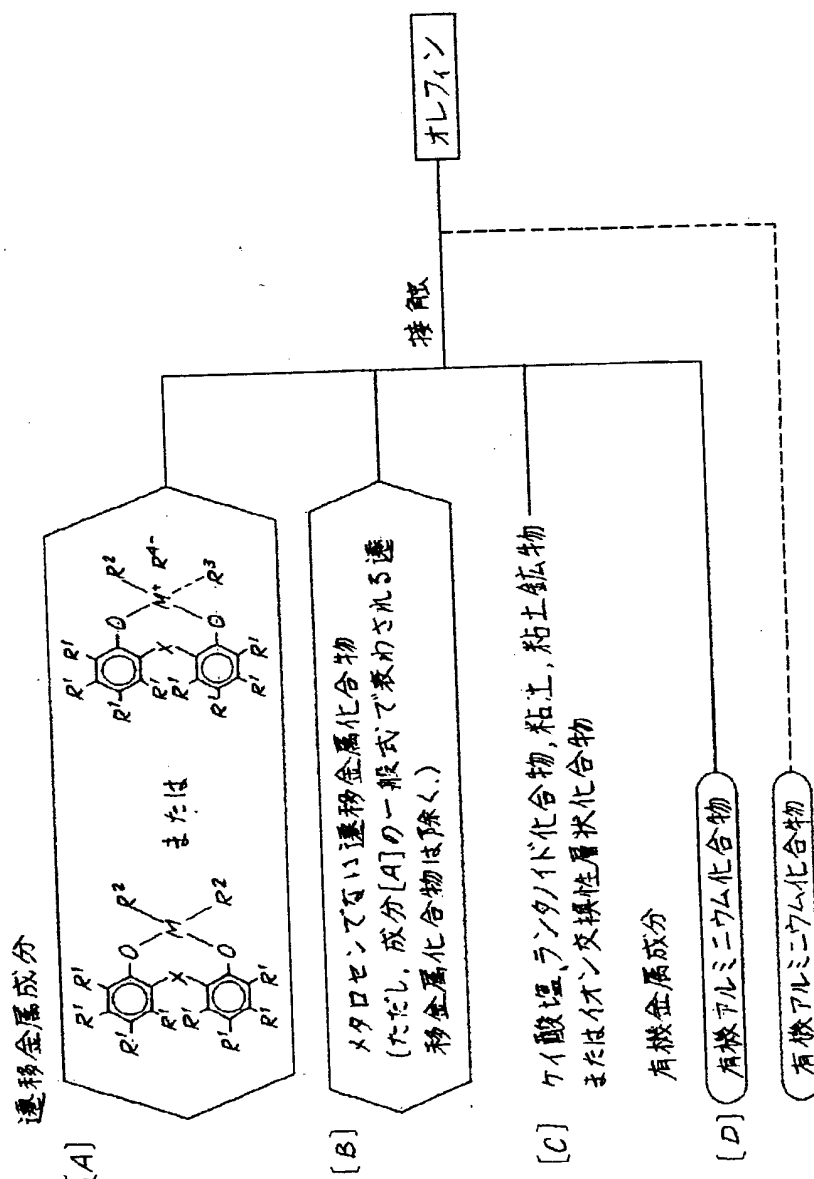
【0058】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、優れた重合活性を有し、しかも分子量分布が広く、成形性に優れたオレフィン重合体の製造方法が提供される。従って、本発明の工業的価値は顕著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様を示すフローチャート図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 亨
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 清水 史彦
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内